

半導体量子ドットにおける多励起子発光の評価と金属ナノ構造による発光制御に関する研究

著者	小泉 範尚
発行年	2017
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027060

半導体量子ドットにおける多励起子発光の評価と金属ナノ構造 による発光制御に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科

環境応用化学専攻 増尾研究室 小泉 範尚

半導体量子ドット(QD)は、多重励起子を生成できるという特徴を持ち、光電変換や発光デバイスなどへの応用が期待されている。しかしながら、多重励起子は Auger 再結合が起こると、一つの励起子に減少してしまう。我々はこれまで QD に金属ナノ構造を相互作用させることで、Auger 再結合より速く多重励起子から多光子を取り出すことができることを見出してきた¹⁻⁵⁾。金属コート原子間力顕微鏡(AFM)チップを用いた実験では、これまで金属ナノ構造として銀のみの研究しか行われていない⁴⁾。そこで、本研究では金コート AFM チップ(AuTip)を用い、距離に依存した発光挙動を測定し、銀コート AFM チップ(AgTip)と比較し、金属依存性を検討した。

また、Auger 再結合の速度は、QD の粒径に依存する。そのため、QD の粒径と多光子発光の相関は非常に重要である。多光子発光を観測する場合、励起光のパルス幅の影響も考慮する必要がある。そこで、本研究ではまず励起光のパルス幅が多光子発光に与える影響と QD の粒径による Auger 再結合の影響を検討した。その後、上述した金属依存性について検討した。

[1]QD の粒径、および励起光のパルス幅に依存した発光挙動変化の観測

本実験では、QD として CdSe/ZnS の発光波長が 480 nm(QD480)、540 nm(QD540)、600 nm(QD600)、660 nm(QD660)のものを用いた。測定用試料は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を溶かしたトルエン溶液(0.5wt%)に QD を分散させ、ガラス基板上にスピンコートし作製した。励起波長 470 nm のピコ秒パルスレーザー(パルス幅 100 ps)とフェムト秒パルスレーザー(パルス幅 100 fs)を用いて QD を励起し、一発の励起パルスの生成励起子数を揃えることで粒径と多光子発光の関係性について検討した。

図 1(a)は、QD600 と QD540 をピコ秒パルスレーザーで励起した場合の $g^{(2)}(0)$ 、図 1(b)は、QD600 をピコ秒パルスレーザーとフェムト秒パルスレーザーで励起した場合の $g^{(2)}(0)$ を示す。 $g^{(2)}(0)$ は値が大きいほど多光子発光になる確率が高いことを示す。結果

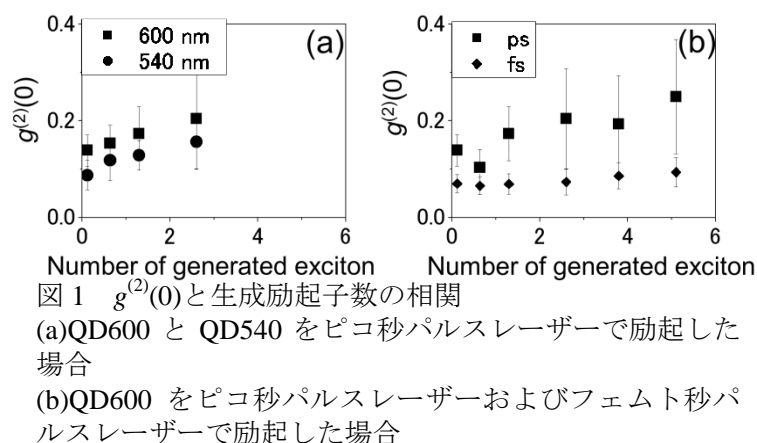


図 1 $g^{(2)}(0)$ と生成励起子数の相関

(a)QD600 と QD540 をピコ秒パルスレーザーで励起した場合

(b)QD600 をピコ秒パルスレーザーおよびフェムト秒パルスレーザーで励起した場合

より、QD600 の $g^{(2)}(0)$ の値のほうが QD540 の $g^{(2)}(0)$ の値より大きくなった。これは、粒径が大きい QD のほうが Auger 再結合の速度が遅く、多光子発光になる確率が高くなったことに起因する。また、フェムト秒パルスレーザーによる励起から得られた $g^{(2)}(0)$ は、ピコ秒パルスレーザーを用いた場合と比べ低くなった。これは、フェムト秒パルスレーザーのパルス幅が狭いため 1 励起パルスで複数回の励起が起きないことに起因すると考えられる。結果より、量子ドットの粒径と多光子発光の相関がわかった。

[2] AuTip, および AgTip を相互作用させた場合の単一 QD の発光挙動評価

本実験の試料は、トルエンに QD600 を分散させ、ガラス基板上にスピコートしたものを測定用試料とした。AuTip, および AgTip はシリコン製 AFM カンチレバーに金, および銀をスパッタすることで作製した。これらを用いて, AFM を組み込んだ共焦点顕微鏡に励起波長 470 nm のピコ秒パルスレーザーを入射し, 蛍光像と AFM 像を同時測定した。測定した AFM 像から単一 QD を選び, AuTip を任意の距離近づけ, それに伴った QD の発光挙動を測定した。

図 2 に単一 QD をパルス秒レーザーで励起し AuTip を任意の距離近づけたときの結果を示す。(a-e) は, 発光強度の時間変化, (f-j) は光子相関ヒストグラム, (k-o) は蛍光減衰曲線を示している。AuTip と単一 QD 間の距離が短くなるに伴い, AuTip を近づける前に比べて発光強度は減少し, 蛍光寿命は短寿命化し, $g^{(2)}(0)$ の値は増加した。この変化は, 単一 QD と AuTip の相互作用によって無輻射緩和が増強し, 多光子発光に変化していることを示す。また, これらの結果と AgTip を同じ距離近づけたときの結果と比較すると AuTip の変化量のほうが大きいことがわかった。これは, AuTip の散乱スペクトルのほうが AgTip の散乱スペクトルよりも QD の発光スペクトルとの重なりが大きいことに起因する。

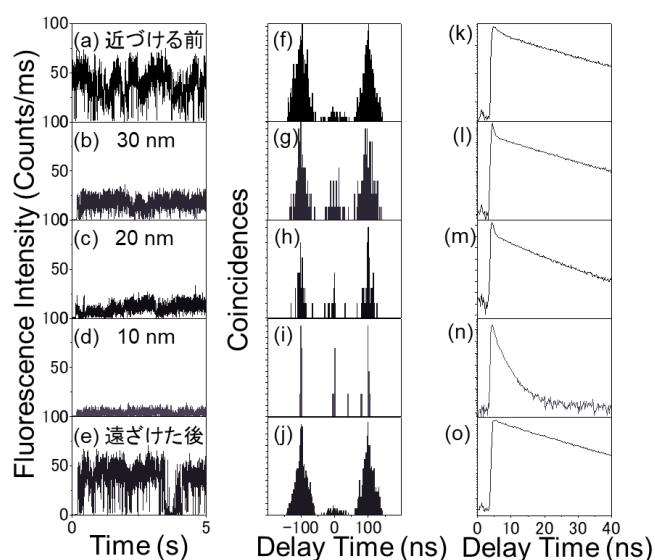


図 2 励起波長 470 nm で励起した場合の単一 QD-AuTip 間距離に依存した単一 QD の蛍光強度の時間変化(a-e), 光子相関ヒストグラム(f-j), 蛍光減衰曲線(k-o)

1) S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95, 193106. 2) H. Naiki, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 23299. 3) S. Masuo, K. Kanetaka, R. Sato, T. Teranishi, *ACS Photonics*, **2016**, 3, 109. 4) H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai, S. Masuo, *Nano Lett.*, 2016, 16, 5770-5778. 5) H. Naiki, T. Ueda, L. Wang, N. Tamai, S. Masuo, *ACS Omega*, **2017**, 2, 728-737.